



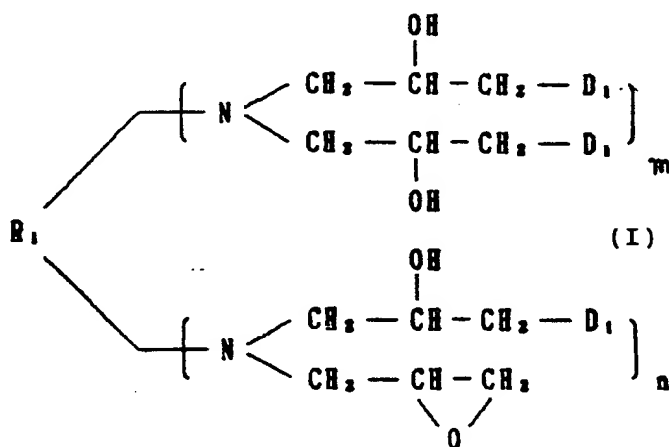
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ⁴ C08C 19/44, C08F 8/30, 8/42 C08F 297/02, C08L 9/00 C08L 53/02	A1	(11) 国際公開番号 WO 87/05610 (43) 国際公開日 1987年9月24日 (24.09.87)
(21) 国際出願番号 PCT/JP87/00159 (22) 国際出願日 1987年3月13日 (13. 03. 87) (31) 優先権主張番号 特願昭 61-53786 特願昭 61-53787 (32) 優先日 1986年3月13日 (13. 03. 86) 1986年3月13日 (13. 03. 86) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) (JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 北川裕一 (KITAGAWA, Yuichi) (JP/JP) 〒227 神奈川県横浜市中区青葉台1-11-1 ドルフ青葉台4-304 Kanagawa, (JP) 堀部靖郎 (HATTORI, Yasuo) (JP/JP) 〒241 神奈川県横浜市中区若葉台4-14-203 Kanagawa, (JP) 斉藤 章 (SAITO, Akira) (JP/JP) 〒251 神奈川県藤沢市辻堂元町2-10-35 Kanagawa, (JP)	(74) 代理人 弁理士 青木 明, 外(AOKI, Akira et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 BE (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), JP, KR, US. 添付公開書類 国際調査報告書	

see
MS. equivalent
4914,248

(54) Title: DIENE POLYMERS, PROCESS FOR THEIR PREPARATION, AND RUBBER COMPOSITION CONTAINING THEM

(54) 発明の名称 ジエン系重合体並びにその製造方法及びそれを含むゴム組成物



(57) Abstract

Diene polymers of 10,000 to 1,000,000 in weight-average molecular weight measured according to GPC, represented by general formula (I), wherein D_1 represents a diene polymer, R_1 represents an active hydrogen-free organic group containing 1 to 20 carbon atoms or a silicon compound, m represents 0 or an integer of 1 to 6, and n represents 0 or an integer of 1 to 6, provided that m is 1 or more when $n = 0$ and n is 2 or more when $m = 0$. These diene copolymers are used as a curable rubber composition suited for preparation of tires including tire treads, as an agent for enhancing toughness of high-impact polystyrene, etc., or as a thermoplastic elastomer or thermoplastic resin.

明 細 書

ジエン系重合体並びにその製造方法及びそれを含むゴム組成物

5 〔技術分野〕

本発明は、加工性、強度及び弾性等の性能が改良され、且つ加工時に有害な腐蝕性物質を発生しないなどの、優れた特長を有するカップリングされたジエン系重合体に関する。このジエン系重合体が共役ジエンホモ重合体或いは共役ジエンと芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体である場合には一般にゴム用途に用いられ、配合混練時における加工性に優れ、且つ加硫物の引張強度、反発弾性、発熱性などに優れたタイヤトレッドを中心とするタイヤ用途に好適に用いられる。また、本発明のジエン系重合体はムーニー粘度のわりに低溶液粘度を示すゴムであるので、ハイインパクトポリスチレン用に使用する場合には装置腐蝕性がないことと相まって優れた耐衝撃性HIPS配合用ゴムになる。更に、本発明のジエン系重合体が共役ジエンと芳香族ビニルのブロック共重合体の場合には、熱可塑性弾性体にしても、また熱可塑性樹脂にしても優れた流れ特性を示し、引張強度、耐衝撃性などの性能バランスに優れた重合体となる。

15 〔従来の技術〕

有機溶媒中において有機リチウム触媒の存在下に重合したジエン系活性重合体にカップリング剤を反応させて、分子量を増大せしめたジエン系重合体を得る方法は従来から知られ

25

ている。

例えば、ジエン系活性重合体にカップリング剤としてテトラクロルスズ等のポリハロゲン化スズ化合物を反応させる方法〔例えば米国特許第 3393182号明細書（特公昭44-4996号公報）参照〕が提案されているが、この方法ではカップリングしたポリマーがブレイクダウンして分子量が低下し易く、ポリマーの性能が劣るという問題があった。またテトラクロルシラン等のポリハロゲン化ケイ素化合物を反応させる方法〔例えば米国特許第 3281383号明細書（特公昭49-36957号公報）及び特開昭54-15994号公報参照〕については、この方法には、スズほどではないがカップリングしたポリマーがブレイクダウンして分子量が低下し易く、ポリマーの性能が劣るという問題があった。更に、1, 3, 5-トリ（プロモメチル）ベンゼン等のポリハロゲン置換炭化水素（例えば特公昭49-36957号公報及び米国特許第 3078254明細書参照）も提案されているが、これらはカップリング効率が低く、均一に分子量が上がらないため性能が劣るという問題があった。このように従来技術はそれぞれ問題を有し、またそれらのポリハロゲン化合物は共通してポリマー中に塩素イオンを含み仕上げ工程、加工工程及び最終用途において、重合体中に残存するハロゲンに起因するとみられる腐蝕性を有し、特に鉄、アルミに対して悪影響があり問題となっている。

このためハロゲン系のカップリング剤以外のカップリング剤も種々提案されている。その一つであるアジピン酸ジエチル等のポリカルボン酸エステル類を反応させる方法〔例えば

米国特許第 3594452号（特公昭47-14132号公報）参照）もカップリング効率が低く、均一に分子量が上がらないため、重合体の性能が劣り、更に反応によって生成するアルコールの除去の必要があるなどの問題がある。またエポキシ化液体ポリブタジエン、エポキシ化植物油などのポリエポキシ化合物を反応させる方法〔例えば米国特許第 3281383号明細書（特公昭49-36957号公報）参照）も提案されているが均一なカップリングが行われず、得られる重合体の性能は十分なものではなかった。このほかにポリイソシアネート、ポリイミン、ポリアルデヒド、ポリケトン、ポリカルボン酸無水物等も提案されているが、いずれも化合物が不安定であったり、カップリング効率が低かったりなどのため、実用上問題があった。

更に、本発明の主要な利用分野であるタイヤ用ゴムの分野においては、近年、モータリゼーションの発達により、数多くの種類の自動車が製造され、それらに装着される自動車用タイヤも、自動車の種類、使用用途、使用者の好み等の理由に従って、多様化が進みつつある。また、省エネルギーの面からは、自動車タイヤに低燃費性が要求され、一方、自動車の安全性、公害防止の立場からは、タイヤのブレーキ性能の向上、騒音の低減などが要求されるなど、社会の多くの立場からタイヤに対して、種々の要望が出されている。

かかる要望に対して、タイヤの性能を向上し、各種の用途に最適化する方法としては、タイヤの形状や構造、タイヤトレッドに使用するゴム組成物の配合比の最適化、タイヤトレッドに使用する原料ゴムのポリマー構造の改良、原料ゴムの

組合せの最適化等の手段がとられている。

例えば、低燃費タイヤ用には、組成物全体のヒステリシスロス低減のため比較的カーボンブラックおよびゴム用伸展油の充填量の少ない配合組成が使用されるのが一般的である。

- 5 さらに、低燃費タイヤ用のゴム組成物のころがり抵抗性能とウェットスキッド抵抗（ぬれた路面での制動性能）をバランスさせるために改良された原料ゴムを使用する方法としては、例えば、特開昭57-55912号公報には、高ビニル含有量であり、スズのような特定の化合物によって分岐したスチレンーブタジエン共重合体を使用する方法が記載され、また特開昭59-117514号公報（西独特許第 3315525号明細書）には重合体鎖の末端に、ベンゾフェノン類を付加させた共役ジエン重合体を使用する方法が記載されている。

- 15 しかし、このような改良重合体を、カーボンブラック等の充填量が少なめの配合組成で使用する場合には、配合物の加工性が必ずしも良くないこと、この加硫物をタイヤトレッドに使用した場合の耐摩耗性や、引裂強度が劣り、また乗心地が悪い等の問題があり、その改良が必要とされている。これらの点を改良すべくゴム用伸展油とカーボンブラックと
- 20 を増量した配合組成とすると、ころがり抵抗性能が大きく悪化し、ポリマー改良の効果が出にくいという問題があった。

- さらに、操縦安定性やウェットスキッド特性が重要である高性能タイヤの用途においては、一般に、カーボンブラックおよびゴム用伸展油の充填量の多い配合組成で 사용되는こ
- 25 とが多く、この用途の原料ゴムとしては特開昭55-60539号、

特開昭57-10293号、特開昭58-1734号等に示されている比較的ガラス転移温度が高いスチレン-ブタジエン共重合体ゴム等を用い、配合混練を容易にするために、ゴムにあらかじめ伸展油を混合したオイルマスターバッチ（油展ゴム）として

5 使用する場合が多い。このような高性能タイヤ用途においては、ゴム用伸展油が多く使用されることもあって、ゴム配合物が混練時や、押出成型時の工程において、各所に粘着しやすくトラブル発生の原因となりやすいこと、またトレッドにした場合の発熱性が悪い等の問題点があった。

10 さらに、最近、冬期の氷雪路面でも使用することができ、年間を通じて装着されるオールシーズンタイヤへの要望も高まってきており、かかる用途のタイヤトレッドに使用されるゴム組成物には、従来からのころがり抵抗性能、ウェットスキッド性能及び耐摩耗性などに加えて、低温での操縦性能も

15 要求される。これらの要求性能をバランスさせるためには、原料ゴム、カーボンブラック、ゴム用伸展油の種類及び配合量の全体での工夫が必要であるが、従来の原料ゴムを使用した場合においては、配合剤による加硫物物性の変化が大きく、配合組成の可変範囲が広くなかったのが現状である。

20 〔発明の目的〕

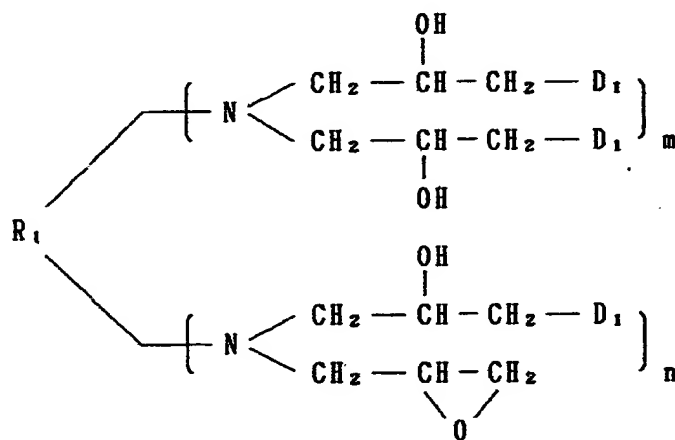
以上説明した状況下において、本発明者らは前記した問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ジグリシジルアミノ基を有する特定の多官能化合物をカップリング反応に用いることにより、画期的な性能の改善がなされることを見出した。

25 即ちカップリング効率が高く、且つ均一にカップリングさせ

ることができ、更に生成ポリマーのブレークダウンが少ないことや、特定のカップリング剤残基による効果として性能の画期的な改善がなされ、生成重合体中に有害物を含まない有用なジエン系重合体を得ることができ、更にタイヤ用の配合物とした場合には、タイヤトレッドに要求される、ころがり抵抗、ウェットスキッド抵抗、耐摩耗性、低温性能等の性能を高度にバランスさせ、ゴム配合物の加工性及び操作性の良好なタイヤトレッドに好適なゴム組成物を提供する有用なジエン系重合体を得ることに成功した。

〔発明の概要〕

即ち本発明は、次の一般式であらわされ、GPCによって測定される重量平均分子量が10,000～1,000,000であるジエン系重合体を提供するものである。



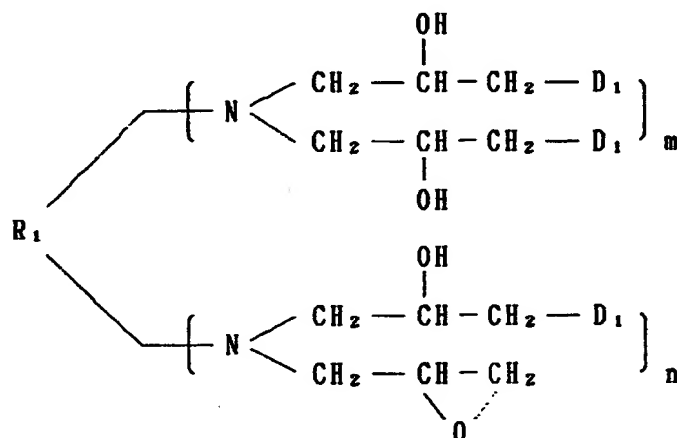
式中、D₁はジエン系重合体を示し、R₁は炭素数1～20の活性水素を持たない有機基、又はケイ素化合物を示し、mは0又は1～6の整数であり、nは0又は1～6の整数であるが、n=0の場合にはmは1以上であり、m=0の場合

には n は 2 以上である。

〔実施態様の説明〕

以下、本発明に関して更に詳しく説明する。

本発明のジエン系重合体は、前述の如く、次の一般式であらわされる。



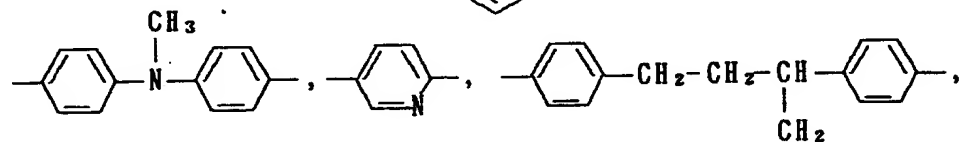
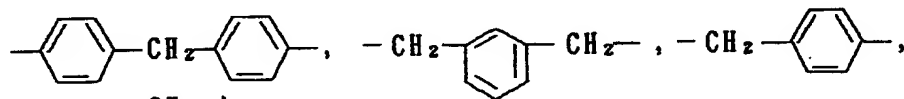
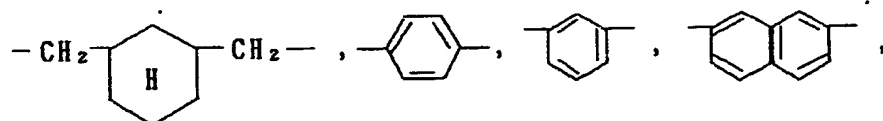
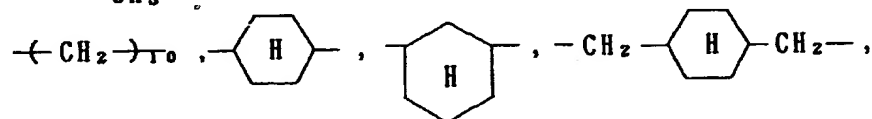
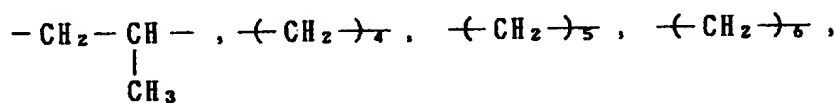
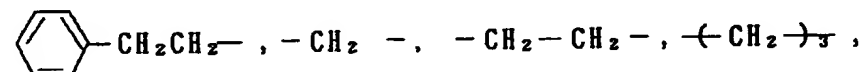
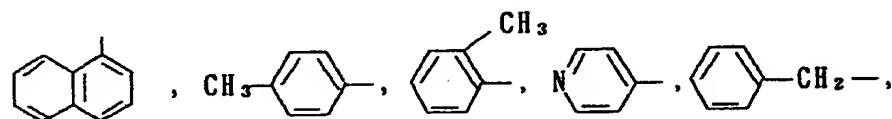
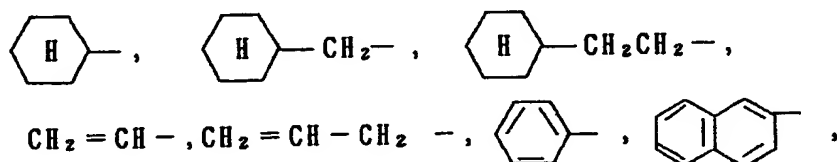
上式において、 D_1 はジエン系重合体で示し、このジエン系重合体を構成する単量体としては、代表的には共役ジエンが用いられ、必要に応じて共役ジエンとビニル置換芳香族化合物とが用いられる。本発明において使用する共役ジエンは、通常、1分子当り 4～12 の炭素原子を含み、好ましくは 4～8 の炭素原子を含む。このような共役ジエンとしては、例えば 1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3ジメチル-1, 3-ブタジエン、ビベリレン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、フェニル-1, 3-ブタジエン等があり、これらは、単独で使用しても又は 2 種以上を併用してもよい。これらの共役ジエンのうち特に 1, 3-ブタジエン及びイソプレンの使用が好ましい。

一方、本発明において使用するビニル置換芳香族化合物としては、例えばスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ビニルナフタレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン等があり、これらも単独
5 で使用してもよく、又は2種以上を併用してもよい。これらのうち、特に、スチレン、p-メチルスチレンの使用が好ましい。

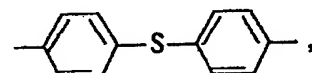
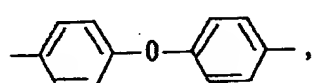
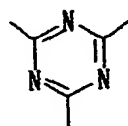
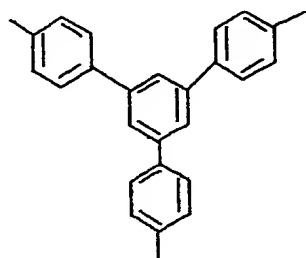
本発明において、重合体をゴム状重合体とするためには共役ジエンを全体の単量体中40重量%以上とすべきである。
10 特にタイヤ用に好適なゴム状重合体とするためには、共役ジエンの単独重合体又は、共役ジエン40重量%以上とビニル置換芳香族とのランダム共重合体とすべきである。又、特に熱可塑性弾性体とするためには、共役ジエンとビニル置換芳香族のブロック共重合体とすべきである。一方、熱可塑性樹脂とするためには、共役ジエンが全体の単量体中の5重量%
15 以上40重量%未満を占める共役ジエンとビニル置換芳香族とのブロック共重合体とすべきである。

本発明の前記一般式のジエン系共重合体において、R₁は炭素数1~20の活性水素を持たない有機基、又はケイ素化合物であって、炭素数1~20の活性水素を持たない有機基
20 としては、アルキル、アルキレン、シクロアルキル、アリール、アリーレン基などの炭素数1~20の炭化水素基と、その他に分子中に-OH、-SH、-NH等の活性水素を持たない炭素数1~20の有機基である。この場合、1分子中に2個以上
25 のアミノ基を含有する場合は、アミノ基の間隔が、炭素数

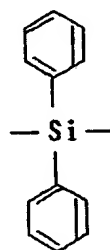
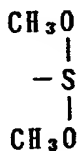
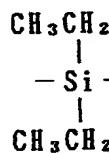
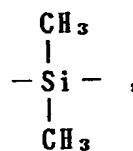
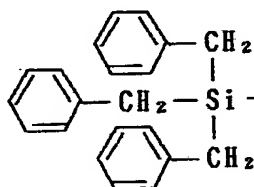
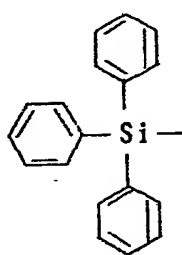
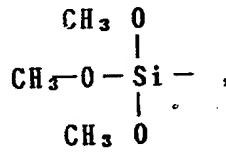
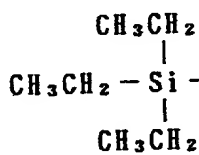
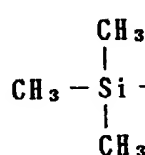
にして12個以内であることが好ましい。-R₁-の具体的
例として、CH₃-, CH₃CH₂-, CH₃(CH₂)₂-, CH₃(CH₂)₃-
CH₃(CH₂)₅-, CH₃(CH₂)₉-, (CH₃)₂CH-,

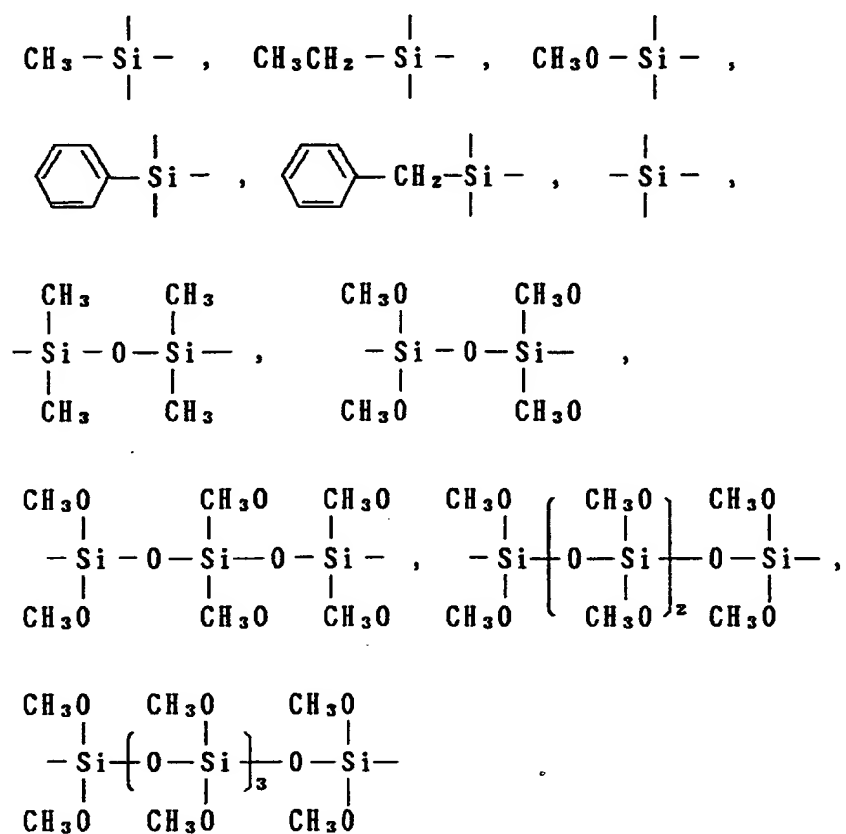


10



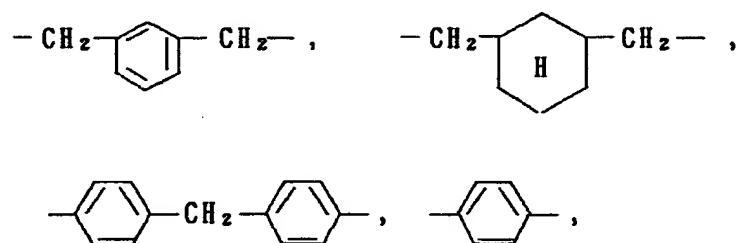
などがあげられる。又、ケイ素化合物としては、アルキル置換ケイ素、アルコキシ置換ケイ素、アリール置換ケイ素などを含み、具体的には、

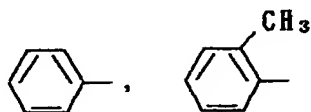




などをあげることができる。

上記の構造のうち好適には、ジクロヘキシル環又はフェニル、ナフチル等の芳香環を含んだ構造であり、具体的には、





などがあげられる。

また、前記一般式において、 m は 0 又は 1 ～ 6 の整数、 n は 0 又は 1 ～ 6 の整数であり、かつ $n = 0$ の場合には m は 1 以上、 $m = 0$ の場合には n は 2 以上である。 m 及び n がこれ以外の場合には、本発明の優れた性能が得られない。好ましくは $m + n$ が 1 ～ 3 であり、更に好ましくは $m + n$ が 2 である。

本発明のジエン系重合体は、GPC によって測定される重量平均分子量が 10,000 ～ 1,000,000 であり、好ましくは 3 万 ～ 100 万である。この重量平均分子量が 1 万未満では、強度等の性能が劣るので好ましくなく、逆に分子量が大きくなり過ぎると加工しにくくなるので好ましくない。特に好ましい重量平均分子量範囲は、用途に応じて異なるが、タイヤ用に好適なゴム状重合体としては 5 万 ～ 100 万、ハイインパクトポリスチレン用ゴムとしては 5 万 ～ 50 万、熱可塑性弾性体としては 3 万 ～ 50 万、熱可塑性樹脂としては 3 万 ～ 50 万である。

なお、本明細書における分子量の測定は、GPC（島津製作所、LC-5A、カラム 10^4 , 10^5 , 10^6 各 1 本、溶媒：テトラヒドロフラン、検出器：示差屈折計）を使用し、標準ポリスチレンのピークの分子量の GPC カウント数との関係から予め求めた検量線を用いて行った。

本発明のジエン系重合体は、前記一般式のジエン共重合体と前記一般式中のD₁に相当するジエン系重合体との10対90～99対1の重量比である混合物であってもよい。その場合、本発明のジエン系重合体が10重量%未満では、本発明の優れた性能が得られない。

本発明のジエン系重合体は、例えばリチウム-炭素結合を有するジエン系重合体、すなわち活性ジエン系重合体を、ジグリシジルアミノ基を含有する多官能化合物によりカップリングすることによって得ることができる。

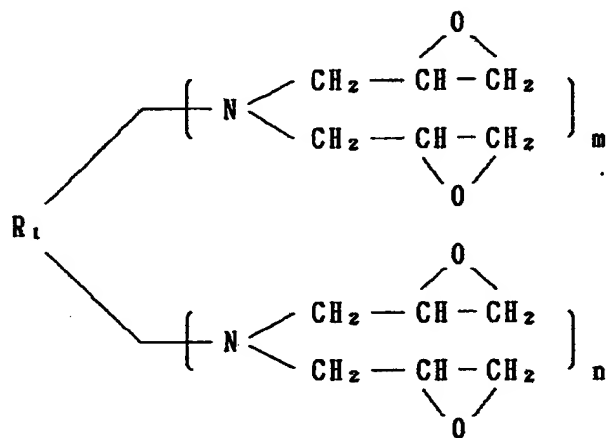
前記リチウム-炭素結合を有するジエン系重合体としては、例えば有機リチウム触媒を用いて炭化水素溶媒中で重合した前記一般式中のD₁に相当する活性ジエン系重合体又は、D₁に相当するジエン系重合体を適当な溶剤に溶解した溶液中で、該ジエン系重合体に有機リチウム触媒を反応させる方法によりリチウムを付加させた活性ジエン系重合体をあげることができる。

本発明において用いられる有機リチウム触媒としては、少なくとも1個以上のリチウム原子を結合した炭化水素であり、例えばエチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウム、プロペニルリチウム、ヘキシルリチウム、1,4-ジリチオ-n-ブタン、1,3-ジ(2-リチオ-2-ヘキシル)ベンゼンなどをあげることができ、特に好ましくはn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムである。この有機リチウム触媒は1種のみならず2種以上の混合物としても

用いられる。有機リチウム触媒の使用量は、生成重合体の所望分子量にもよるが、通常、単量体100g当り0.1～5ミリモル、好ましくは0.3～3ミリモルである。

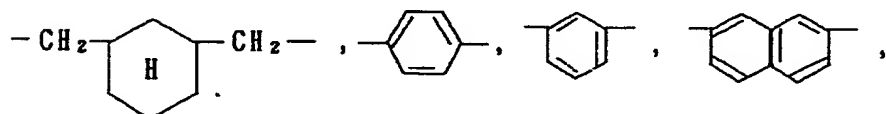
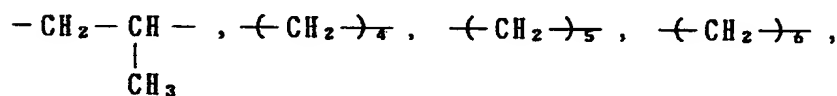
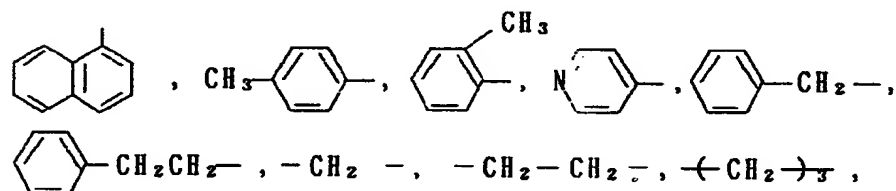
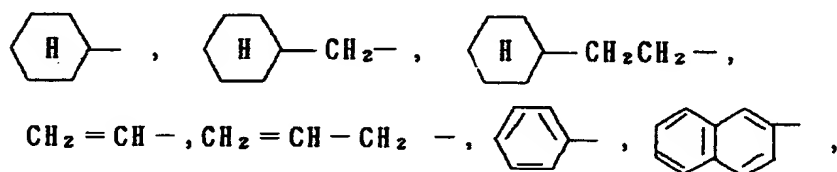
本発明において重合に用いられる炭化水素溶媒としてはn-ブタン、n-ペンタン、iso-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、iso-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、ベンゼン、トルエン等をあげることができ、特に好ましい溶媒はn-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサンである。これらの炭化水素溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよく、通常、これは単量体1重量部当り1～20重量部の量で用いられる。

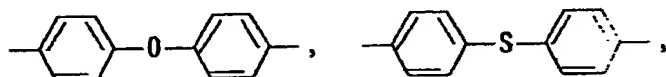
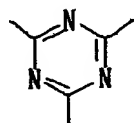
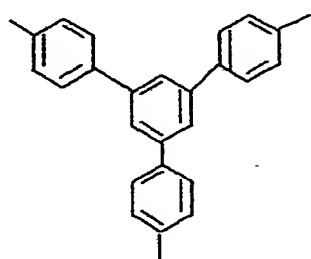
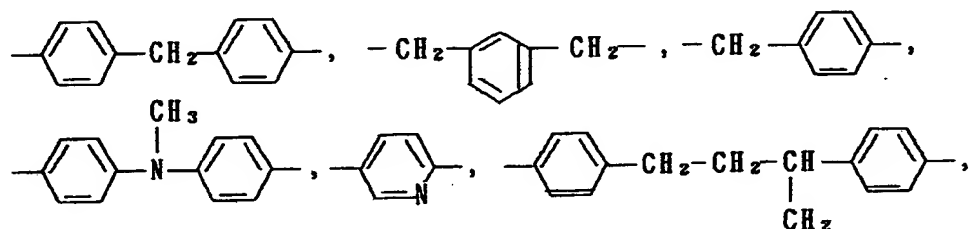
本発明に用いられるジグリシジルアミノ基を含有する多官能化合物は、次の一般式であらわされる化合物である。



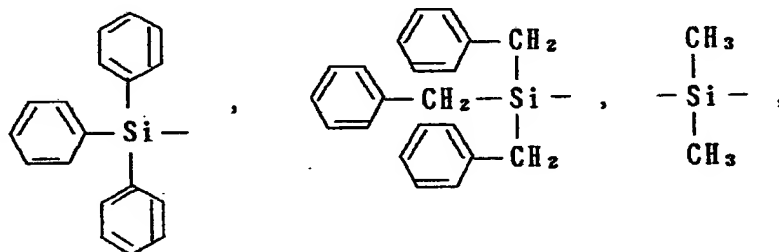
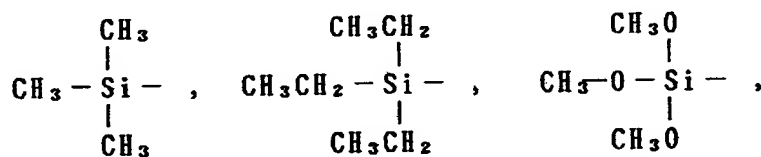
式中、R₁は炭素数1～20の炭化水素基又は活性水素を持たない有機基、又はケイ素化合物であって、炭素数1～20の炭化水素基又は活性水素を持たない有機基としては、アルキル、アルキレン、シクロアルキル、アリール、アリーレン

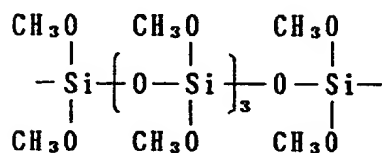
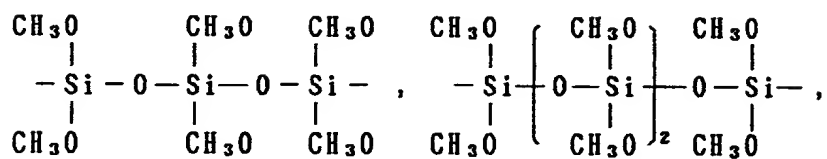
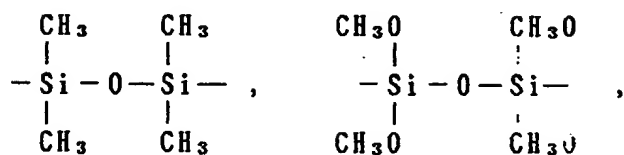
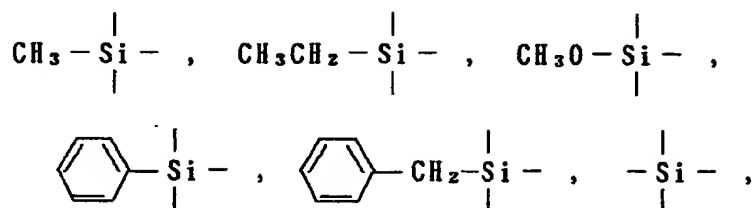
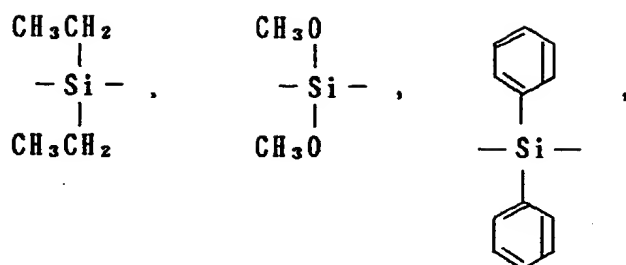
基などと、その他に分子中に $-OH$, $-SH$, $-NH$ 等の活性水素を持たない有機基である。この場合、1分子中に2個以上のアミノ基を含有する場合は、アミン基の間隔が、炭素数にして12個以内であることが好ましい。 $-R_1-$ の具体的例としては、 CH_3- , CH_3CH_2- , $CH_3(CH_2)_2-$, $CH_3(CH_2)_3-$, $CH_3(CH_2)_5-$, $CH_3(CH_2)_9-$, $(CH_3)_2CH-$,





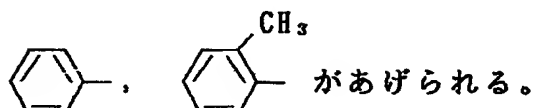
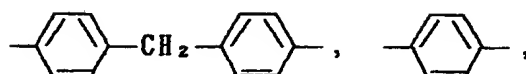
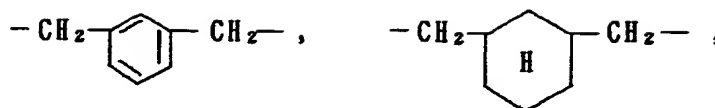
などがあげられる。又、ケイ素化合物としては、アルキル置換ケイ素、アルコキシ置換ケイ素、アリール置換ケイ素などを含み、具体的には、





などがある。

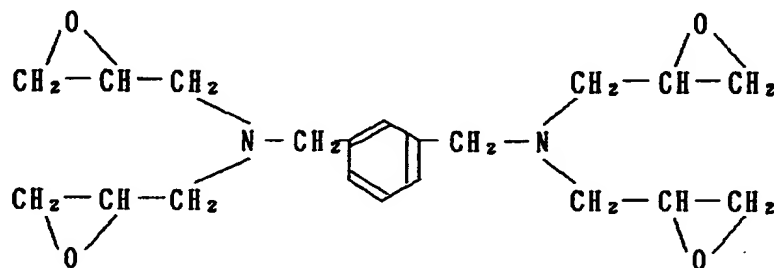
上記の構造のうち好適には、シクロヘキシル環又はフェニル、ナフチル等の芳香環を含んだ構造であり、



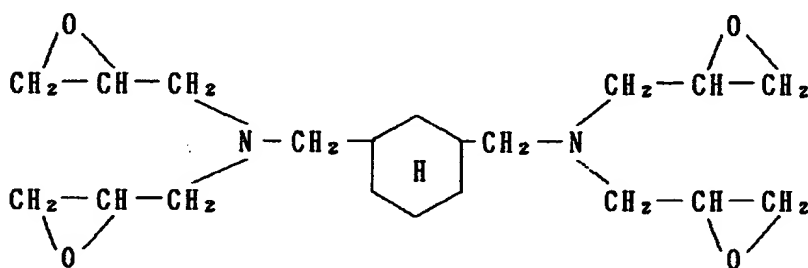
また、前記一般式において、 m は 0 又は 1 ~ 6 の整数、 n は 0 又は 1 ~ 6 の整数であり、かつ $n = 0$ の場合には m は 1 以上、 $m = 0$ の場合には n は 2 以上である。 m 及び n がこれ以外の場合、本発明の優れた性能が得られない。好ましくは $m + n$ が 1 ~ 3 であり、更に好ましくは $m + n$ が 2 である。

上記の特定の多官能化合物以外では、重合体の活性リチウム末端と多官能化合物の反応率が低かったり、均一にカップリングしなかったり、或いはカップリングした重合体の鎖が切れやすかったりするといった問題があり、本発明の加工性並びに強度、弾性などの性能が改良された優れた特徴を有するジエン系重合体は得られない。

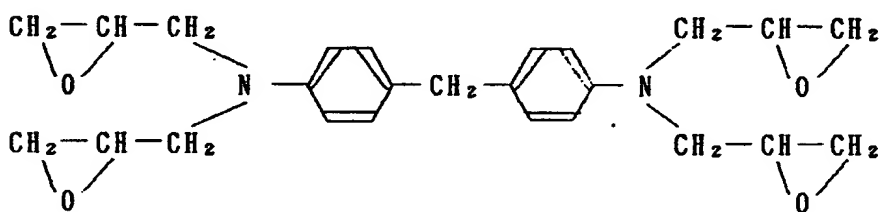
本発明に用いられる特定の多官能化合物としては、具体的には、例えば次の化学構造式を有するテトラグリシジルメタキシレンジアミン、



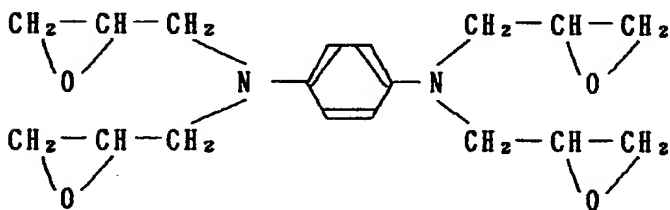
テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、



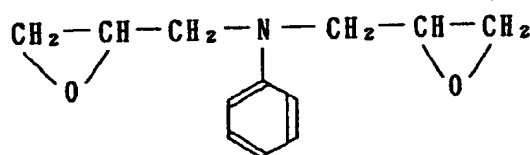
テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、



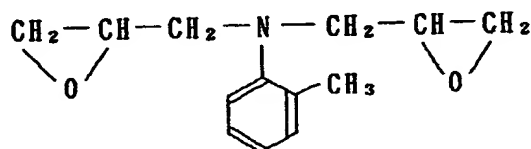
テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、



ジグリシジルアニリン、



ジグリシジルオルソトルイジン



等がある。

本発明に従えば、これらの特定の多官能化合物を活性ジエン系重合体と反応させて、カップリングしたジエン系重合体を得る。その際、活性ジエン系重合体 1 モルに対し該多官能化合物のグリシジル基を 0.1 ~ 5 当量、好ましくは 0.5 ~ 1.5 当量、更に好ましくは 0.75 ~ 1.2 当量反応させる。カップリング剤が、この範囲外の場合、低い場合も高い場合も、直鎖状の重合体が増加し、本発明の特徴である加工性と強度バランスがとれたジエン系重合体は得られない。

本発明における活性ジエン重合体と前記した特定の多官能化合物との反応は極めて迅速であり、反応温度は一般には室温から重合最高温度、具体的には 180℃ 以下で、反応時間は数秒から数時間である。本発明のジエン系重合体のカップリング反応前後の分子量の比は 1.2 以上であり、好ましくは 1.4 以上である。一方カップリング反応前後の分子量の比の最大値は用いたカップリング剤の官能度、すなわち分子中のグリシジル基の個数に応じ、例えば 4 官能カップリング剤を

用いた場合は4となる。なお、この場合の分子量は前に述べたGPCで測定した重量平均分子量を意味する。カップリング前後の分子量の比が1.2未満では、本発明の特徴である加工性と強度のバランスがとれたジエン系重合体は得られない。

- 5 本発明のジエン系重合体の分子量分布は $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ が1から3の範囲が好ましい。更に好ましくは、ジエン系重合体の用途に応じて異なり、タイヤ用及びハイインパクトポリスチレン用には $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ が1.4～2.8であり、熱可塑性弾性体及び熱可塑性樹脂では1.1～1.8の範囲である。分子量分布
- 10 がこの範囲より広い場合は強度等の物性が劣り特にタイヤ用ゴムとしては耐摩耗性、発熱性などに劣り、前記範囲より狭い場合には加工性が劣る。

- 本発明において、活性ジエン系重合体と多官能化合物とのカップリング反応は、バッチ式であっても連続式であってもよく、目的に応じて適宜選択される。バッチ式の場合、バッチ重合を行った後引き続いて該重合器中にカップリング剤を
- 15 フィードして反応を行わせるか、又は重合器底部より配管によって移送する途中にミキサーを取り付け、カップリング剤をフィード、混合して反応させる方法などがある。その場合、
- 20 ミキサーとしては回転式の攪拌機を取り付けた容器であっても、スタティックミキサーであってもよい。連続式の場合、1基の重合器又は複数の重合器をシリーズに連結したシステムにより連続的に重合を行った後、更に1基の攪拌機取り付け反応器に導入して多官能化合物と連続的に反応させるか、
- 25 又は配管によって移送する途中にミキサーを取り付け、多官

能化合物と混合、反応させる方法などを用いることができる。

本発明に従えば、カップリング反応を行った後に、生成した重合体の有機溶剤溶液に、通常酸化防止剤を添加し、必要に応じて油展され、通常の方法で溶媒が除去され、用途に応じ、

5 じ、ボール、クラム、ペレット状に成形される。

本発明の重合体の中で、特にタイヤ用に好適なジエン系重合体は、ポリブタジエン又はブタジエンの比率が全モノマー中50重量%以上であるブタジエン-スチレンランダム共重合体である。更に好ましくはブタジエンの比率が60重量%以上90重量%以下であるブタジエン-スチレンランダム共重合体である。重合体中のブタジエンの比率が小さいと加硫ゴムの発熱性が大きくなり、一方ブタジエンの比率が大きすぎると引張強度が低下してくる。

10

ブタジエン-スチレンランダム共重合体の、ランダム性の尺度となるスチレンの連鎖分布は、共重合体の低温オゾン分解物のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって分析され（田中らによる方法。Macromolecules, 1983, 16, 1925）、好ましくは長鎖ブロックスチレン、すなわちスチレン単位の連鎖が8以上のスチレンが全スチレンの20重量%以下であり、更に好ましくは長鎖スチレンブロックが全スチレンの15重量%以下であり、単離スチレンが全結合スチレンの40重量%以上である。長鎖ブロックスチレンが多くなったり、単離スチレンが少なくなったりすると、発熱性、反発弾性が低下して好ましくない。本発明においてスチレンとブタ

15

20

25

ジエンを共重合し、ランダム共重合体を得る方法として米国

特許第 4547560号明細書の方法又は特開昭59-140211号公報の方法が特に好ましい。

- このタイヤ用に好適なジエン系重合体のカップリング前の重合体としては、好ましくはムーニー粘度〔(ML₁₊₄(100℃))
- 5 10~100 であり、低い場合は引張強度、発熱性、反発弾性が低下し、高い場合は加工性が低下し好ましくない。更に好ましくは20以上である。またこのジエン系重合体のカップリング反応後の重合体としては、非油展ポリマーとしては、好ましくはムーニー粘度40~90であり、更に好ましくは60~80
- 10 であり、油展ポリマーとしては、好ましくは油展後のムーニー粘度が30~90であって、カップリング後の重合体のムーニー粘度〔(ML₁₊₄(100℃))〕が90以上であり、更に好ましくは100以上である。特に発熱性を重視する場合はカップリング反応前のムーニー粘度は40以上、カップリング反応
- 15 後のムーニー粘度は130以上が好ましい。カップリング反応後のムーニー粘度が低いと引張強度、発熱性、反発弾性が低下し、カップリング後のムーニー粘度が高すぎると加工性が低下し、好ましくない。

- このジエン系重合体は、通常タイヤ用途に用いられる方法
- 20 で、単独または他のゴムとのブレンドでカーボンブラック、加硫剤を配合、加硫される。その際、本発明の重合体系重合体を原料ゴム中に10重量%以上含まれることが必要である。原料ゴム中に、本発明のジエン系重合体の10重量%以上、好ましくは40重量%以上用い、カーボンブラックを配合した加硫用のゴム組成物は、本発明のカップリングしたポリマ
- 25

一鎖の切断がおきにくいため、加工性が優れ、加硫後の引張強度、反発弾性、発熱等が優れる。

本発明の好ましい実施態様の1つとして、タイヤトレッドに好適なゴム組成物は、ジエン系重合体が、ゴム状ポリブタジエン又はゴム状スチレン-ブタジエンランダム共重合体であり、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ が1.4~3.0であり、重量平均分子量が50,000~1,000,000である本発明のジエン系重合体を、原料ゴム中に40重量%以上含有し、補強性カーボンブラックとして、ヨウ素吸着量が80 mg/g以上、DBP吸油量が100 ml/100g以上であるファーネスカーボンブラックを原料ゴム100重量部あたり60~150重量部含有し、ゴム用伸展油及び加硫剤を含む、タイヤトレッドに好適なゴム組成物である。

この場合、更に好ましくは、(1) 本発明のジエン系重合体がゴム状スチレン-ブタジエンランダム共重合体であり、スチレンとブタジエンを有機リチウム触媒を用いて炭化水素溶剤中で共重合し、ムーニー粘度 (ML_{1+4} 、I) が20~100の活性末端を有するランダムスチレン-ブタジエン共重合体とし、これに分子内に2個のジグリシジルアミノ基を有する多官能化合物とカップリング反応させて得られた分岐状成分を含有するものであり、カップリング反応後のムーニー粘度 (ML_{1+4} 、I) が、60以上、カップリング前のムーニー粘度 (ML_{1+4} 、I) とカップリング後のムーニー粘度 (ML_{1+4} 、I) の比 (ML_{1+4} 、C/ ML_{1+4} 、I) が、1.2以上、スチレン含有量が5~50重量%、ブタジエン部分のビニル結合量が40%以下であり、(2) 残りの原料ゴムが、上記以

外のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム、例えば乳化重合法によるスチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、天然ゴム、ポリイソプレンゴムから選ばれた1種以上であるゴム組成物である。

- 5 カップリング前のムーニー粘度が20未満の場合、得られるゴム組成物の発熱性、反発弾性が悪化し、カップリング反応前のムーニー粘度が100 を超えると加硫物物性は良好であるものの押出成型が難しくなる。

- 10 またカップリング反応の前と後のムーニー粘度の比 (ML_{1+4} 、 C/ML_{1+4} 、 I) は、1.3 以上であることが更に好ましい。この比が、1.2 未満では、分岐成分の量が少なく、加工性改良の効果が少ない。この比は、活性末端は反応させるカップリングとのモル比によって調節することが可能である。前述の如く、ムーニー粘度が高いゴム状重合体を工業的に生産および加工する場合においては、一般にゴム用伸展油を加えて作業性を容易にすることが行われているが、本発明の特定のゴム状重合体において、カップリング反応後のムーニー粘度が80以上である場合は、アロマチック系ゴム用伸展油をゴム状重合体100 重量部37.5~50加えた油展ゴムのムーニー粘度 (ML_{1+4} 、 OE) が、35~75の範囲とすることが、
15 ゴム配合物の加工性のために好ましい。

- 20 本発明で好ましく使用される特定のスチレン-ブタジエンランダム共重合体ゴムのスチレン含有量は、5~50重量%の範囲である。スチレン含有量が5重量%未満では、引張強度が不足し、50重量%を超えると低温性能が悪化し、また硬度
25

が高くなりすぎる傾向にあるので好ましくない。スチレン含有量は15~40重量%であることが更に好ましい。

本発明で好ましく使用される特定のスチレン-ブタジエン共重合体ゴムのブタジエン部分のビニル結合量は40%以下である。ブタジエン部分のビニル結合量が40%を超えると、耐摩耗性が特に悪化する傾向にあるので好ましくない。

スチレン-ブタジエン共重合体ゴムにおいて、その加硫物性物の粘弾性特性に大きく影響を及ぼすガラス転移温度は、共重合体ゴムのスチレン含有量およびブタジエン部分のビニル結合量を変化させることで可能である。タイヤトレッドには、そのタイヤに要求される性能に応じて、ガラス転移温度が異なる原料ゴムが使用されるが、本発明に用いられる特定のスチレン-ブタジエンランダム共重合体ゴムのガラス転移温度は、-85~-30℃の範囲が好ましい。なお、このガラス転移温度の好ましい範囲は、同時に使用する他の原料ゴム成分との組合せによっても変化する。一般に、ウェットスキッド抵抗や操縦安定性が重要な高性能タイヤ用途には、高目のガラス転移温度の原料ゴムが使用され、耐摩耗性や低温性能が重視されるタイヤ用途には、比較的低いガラス転移温度の原料ゴムが使用される傾向にある。

前記、共重合体ゴム中のスチレン含有量は、共重合体ゴムを調整する場合において、スチレンとブタジエンの組成比を変えることにより、またブタジエン部分のビニル結合量は、極性化合物、例えばエーテル類やアミン類を添加することにより調節できる。

前記ゴム組成物には、補強性カーボンブラックとして、ヨウ素吸着量が80 mg/g以上、ジブチルフタレート吸油量が100 ml/100g以上のファーネスカーボンブラックを、原料ゴム100重量部あたり60~150重量部使用するのが好ましい。

- 5 この限定を満足するカーボンブラックとしては、比較的粒子系が小さく、補強性が高い種類のカーボンブラックであり、SAF, ISAF, IISAF, HAF 級のファーネスカーボンブラックが相当する。中でも、ストラクチャーの高い改質タイプのカーボンブラックを選ぶことが、得られる加硫ゴム組成物の耐摩
10 耗性、機械的強度などの面から好ましい。

- 補強性カーボンブラックの配合量が60重量部未満では、配合物の引裂強度が劣り、また150重量部を超えると、耐発熱性が大幅に悪化する傾向にある。補強性カーボンブラックの配合量は、65~100重量部の範囲が、ころがり抵抗性能、
15 ウェットスキッド抵抗性能、耐摩耗性のバランスとして特に好ましい。

- 前記のゴム組成物においては、ゴム用伸展油が、原料ゴム100重量部あたり、20~100重量部使用される。ゴム用伸展油は、ゴム配合物の加工性を改善し、またカーボンブラックの分散を改善するために添加され、更に、前記の補強性カー
20 ボンブラックと共に、得られるゴム組成物の硬度の調節に使用される。本発明においては、ゴム用伸展油としては、アロマチック系のゴム用伸展油を使用するのが好ましいが、低温性能改良用途等においては、ナフテン系やパラフィン系のゴ
25 ム用伸展油を使用することも可能である。

ゴム用伸展油の量が20重量部未満では、加工性の改良効果が少なく、一方、100重量部を超えると、配合物の粘着性が激しくなり、タイヤの成型時における作業性が悪化し好ましくない。

- 5 本発明の組成物において用いられる代表的な加硫剤は硫黄であり、他にパーオキシサイド類や、硫黄供与物質も使用できる。これらの加硫剤は、原料ゴム100重量部あたり0.1～3.0重量部使用される。

- 10 さらに、ゴム組成物に使用されるゴム用薬品としては、ステアリン酸を代表的なものとする加硫助剤、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系等の加硫促進剤、亜鉛華、老化防止剤、加工助剤、亀裂防止剤、その他の多種多様な配合剤があり、本発明の目的の達成を阻止するものでなければ使用できる。

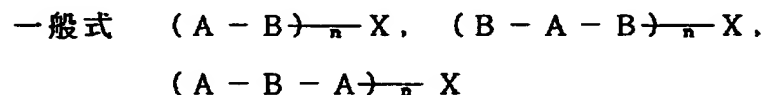
- 15 本発明のゴム組成物は、ゴム用混練ロール、インターナルミキサー、押出機などのゴム用混練機によって混練された後、成型組立され、常法に従って130～200℃の温度で加硫され使用に供される。

- 20 本発明のゴム組成物は、タイヤ用途に好適であるが、さらにその加工性および加硫物物性の特徴を利用して、防振ゴム、ベルト等の工業用品、自動車部品等にも使用できる。

- 25 本発明において特にプラスチックの改質用途、例えばハイインパクトポリスチレン用ゴムとして好適なジエン系重合体としては、ポリブタジエン又はポリブタジエンの比率が全モノマー中50重量%以上であるブタジエン-スチレン共重合

体である。ブタジエンの比率が低すぎるとSVが低くなりすぎてHIPS中のゴム粒径が小さくなり過ぎ、耐衝撃性が劣り好ましくない。このジエン系重合体のムーニー粘度 ($ML_{1+4}(100^\circ C)$) とSVの関係は、好ましくは (1) $ML_{1+4}(100^\circ C)$ が20~90、(2) SVが10~180 である。このジエン系重合体は、通常のハイインパクトポリスチレンの製造方法に従って製造され、その際特にハイインパクトポリスチレン中のゴムの粒子径は0.5~2ミクロンが好ましい。本発明のゴム状重合体をハイインパクトポリスチレンに用いると、少量のゴム量で最大の耐衝撃性を与えるほかに、装置腐触性がないため、優れた耐衝撃性ポリスチレンを与える。また本発明のゴム状重合体はABS (アクリロニトリル-ブタジエンスチレン3元共重合体) のブタジエン成分としても好適に使用される。

本発明において、特に熱可塑性弾性体として好適なジエン系重合体としては、ブタジエンの比率が全モノマー中40~95重量%のブタジエンスチレンブロック共重合体が好ましく、スチレンを主とする重合体ブロックと、ブタジエンを主とする重合体ブロックから成っており、



(上式において、Aはスチレンを主とする重合体ブロックで、Bはブタジエンを主とする重合体ブロックであり、AブロックとBブロックとの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はなく、nはカップリング剤の官能数、すなわちグリシジル基

の数をあらわし、2以上の整数。Xはカップリング剤残基である)の構造のものである。また、スチレンを主とする重合体ブロックとはスチレンを50重量%含有するスチレンとブタジエンとの共重合体ブロック又はスチレン単独重合体ブロックを示し、ブタジエンを主とする重合体ブロックとはブタジエンを50重量%を越える量で含有するブタジエンとスチレンとの共重合体ブロック又はブタジエン単独重合体ブロックを示す。共重合体ブロック中のスチレンは均一に分布していても又テーバー状に分布していてもよい。

この熱可塑性弾性体として好適なジエン系重合体は、単独又はオイル、フィラーとの配合物として、靴底、玩具部品、防振材料、粘接着剤の用途やアスファルトブレンド、ポリスチレンブレンド等の改質材に用いられ、その際、本発明の重合体を用いることにより、そのカップリングしたポリマーの鎖の割合が高く、しかもカップリングしたポリマー鎖の切断がおきにくいため、加工性が優れ、加工時の物性低下が少なく、得られた製品の強度等の性能が優れる。

本発明において、特に熱可塑性樹脂として好適なジエン系重合体、とりわけ透明耐衝撃性樹脂として好適なジエン系重合体としては、ブタジエンの比率が全モノマー中5重量%以上40重量%未満のブタジエン-スチレンブロック共重合体が好ましく、スチレンを主とする重合体ブロックと、ブタジエンを主とする重合体ブロックから成っており、

一般式 $(A-B)_n-X$, $(B-A-B)_n-X$,

$(A-B-A)_n-X$

(上式において、Aはスチレンを主とする重合体ブロックで、Bはブタジエンを主とする重合体ブロックであり、AブロックとBブロックとの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はなく、 n はカップリング剤の官能数は、すなわちグリシジル基の数をあらわし、2以上の整数、Xはカップリング剤残基である)の構造のものである。

この熱可塑性樹脂として好適なジエン系重合体は、単独又はポリスチレンブレンド等に用いられ、シート、成形物などとされる。その際、本発明のジエン系重合体は、カップリングしたポリマー鎖の割合が高く、しかもカップリングしたポリマー鎖の切断がおきにくいため、加工性が優れ、加工時の物性低下が少なく、得られた製品の強度等の性能が優れる。

〔実施例〕

以下、若干の実施例により、本発明の具体的実施態様を示すが、これらは本発明の趣旨をより具体的に説明するためのものであって、本発明をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

実施例 1

内容積 10 ℓ で、たて対横の長さの比 (L/D) が 4 である、ステンレス鋼製攪拌機及びジャケットを備えた反応器を 2 基直列に接続し、単量体として 1, 3 ブタジエンとスチレン (82/18 重量比)、溶媒として n -ヘキサン、触媒として n ブチルリチウムを単量体 100g 当り 0.048g の割合 (phm) でアレン化合物として 1, 2-ブタジエンを触媒 1 モル当り 0.7 モルを用いて連続共重合を行わせた。単量体は 2 2 重量

%のn-ヘキサン溶液とし、1, 2ブタジエンを混合した1, 3-ブタジエン溶液は、1 : 2 : 7の比率に分け、それぞれ反応器の底部から縦の長さの2/3の位置、1/3の位置及び底部位置から、また他の物質はすべて底部から、平均滞留時間が40分間になるように、定量ポンプで供給した。1基目において内温が125℃になるようにジャケットでコントロールした。1基目の出口の重合率をガスクロマトグラフィーで測定したところ、ブタジエン重合率は99%、スチレン重合率は96%であった。

10 ムーニー粘度 (ML-I) をムーニー粘度計で測定したところ、 $ML_{1+4}^{100^\circ C}$ 85であった。

次にこの重合体溶液を2基目に連続的に導入し、2基目において、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン0.065phm (フィード触媒に対し0.95当量) を連続的に添加し、内温を100℃になるようにコントロールして、カップリング反応を行わせた。

20 2基目出口から得た重合体溶液は、酸化防止剤として2, 4-ジターシャリーブチル-p-クレゾールを添加し、アロマチックオイルを37.5phr 添加した後、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、110℃熱ロールで乾燥することにより油展重合体を得た。これを評価資料Aとする。

25 2基目出口でサンプリングしたカップリング反応後のポリマーのムーニー粘度 (ML-C) は $ML_{1+4}^{100^\circ C}$ 150であり、

油展重合体のムーニー粘度(OEML)は、 $ML_{1+4}^{100^\circ C}$ 65であった。

得られたポリマーの結合スチレン量とブタジエン部分の1,2-ビニル含量はハンプトンの方法で赤外分光光度計を用いて測定し、結合スチレン17.5重量%、ブタジエン部分の1,2-ビニル含量11%を得た。分子量及び分子量分布はGPCを用いて標準ポリスチレンの重合体の検量線を用いて計算し、 $\overline{M}_w = 72$ 万、 $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2.3$ を得た。また、GPCの曲線は分子量分布が1山であることを示していた。オゾン分解物のGPCより求めた単離スチレンは全スチレンに対して68重量%であり、長鎖ブロックスチレンは12重量%であった。

次に、評価試料Aを原料ゴムとして、(IA): 90 mg/g、(DBP): 119 ml/100gのN339カーボンブラックを用いて第1表に示す配合で、内容量1.7ℓの試験用バンバリーミキサーを使用してASTM-D-3403-75の標準配合混合手順の方法Bによって配合物を得、これらを加硫し各物性を測定した。測定は以下に示す方法で行った。

- (1) 引張強度; JIS-K-6301に従った。
- (2) 反発弾性; JIS-K-6301によるリュブケ法、但し、70℃における反発弾性は試料を70℃オープン中で1時間余熱後、素早く取り出して測定。
- (3) グッドリッチ発熱; グッドリッチフレクソメーターを使用し、荷重24ポンド、変位0.225インチ、スタート50℃、回転数1800rpmの条件で試験を行い、20分後の上昇温度差を表した。

(4) ウェット・スキッド抵抗；スタンレー・ロンドンのポータブル・スキッドテスターを使用し、路面としてセーフティ・ウォーク（3M製）を使用してASTM-E-808-74の方法に従い測定した。標準組成物の測定値を100とした指数で表示した。各物性は第3表に示した。

第 1 表
評 価 配 合

油展重合体	137.5 部
アロマオイル	7.5 部
N-339カーボンブラック	80 部
亜鉛華	5 部
ステアリン酸	2 部
老防810N A	1 部
促進剤 N S	1.4 部
硫 黄	2 部

比較例（1-1）～（1-4）

評価用の試料の製造は、第2表に示す方法で実施した点を除き、実施例1と同様な方法によった。得られたゴムを評価試料B～Eとする。

評価試料B～Eを用いて、実施例1と同様な方法で配合物を得、これらを加硫し、各物性を測定した。各物性は第3表に示した。

実施例 2

実施例 1 と同様な装置を用い、単量体として 1, 3 - ブタジエンを用い、触媒として n - ブチルリチウムを単量体 100g 当り 0.050g の割り合い (phm) で、アレン化合物として 1, 2 -
5 ブタジエンを触媒 1 モル当り 0.9 モルを用いて連続重合を行わせた。

単量体は 20 重量 % の n - ヘキサン溶液とし、単量体、触媒等すべて反応器底部から、平均滞留時間が 40 分間になるように、定量ポンプで供給した。1 基目において内温が 135
10 °C になるようにジャケットでコントロールした。1 基目の出口の重合率をガスクロマトグラフィーで測定し、ブタジエン重合率 99 % をえた。ムーニー粘度 (ML - I) をムーニー

粘度計で測定し、 $ML_{1+4}^{100^\circ C}$ 90 であった。GPC で測定した
15 Mw は 52 万であった。

更に重合体溶液を 2 基目に連続的に導入し、2 基目においてテトラグリシジルメタキシレンジアミン 0.070phm (フィード触媒に対し 1.0 当量) を連続的に添加し、内温を 100 °C になるようにコントロールして、カップリング反応を行わせた。
20 2 基目の出口から出た重合体溶液は、酸化防止剤として 2, 4 - ジターシャリーブチル - p - クレゾールを添加し、アロマチックオイルを 37.5phr 添加した後、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い 100 °C 熱ロールで乾燥することにより油展重合体を得た。これを評価試料 F とする。ポリマーの
25 分析値を第 2 表に示す。

評価試料 F を用いて、実施例 1 と同様な方法で配合物を得、これを加硫し、各物性を測定した。各物性は第 3 表に示した。

比較例 (2-1) ~ (2-2)

5 評価用の試料の製造は、第 2 表に示す方法で実施した点を除き、実施例 2 と同様な方法によった。得られたゴムを評価試料 G ~ H とする。

第 2 表により、本発明の実施例である、1 分子中にジグリシジルアミノ基を 2 個含有する 4 官能化合物を用いたスチレン-ブタジエンランダム共重合体の実施例 1 と従来の 4 官能カップリング剤を用いた比較例 1-1 及び 1-2 と比べると、
10 本発明の実施例 1 は最も ML-C 及び OEML が高く、カップリング効率が高いことが明らかである。比較例 1-3 は平均 7.5 官能性のカップリング剤であって、最も ML-C 及び OEML は高くなっているが、分子量分布が広がり、平均分子量
15 も上がっていない。

実施例 2 と比較例 (2-1) 及び (2-2) はポリブタジエンの例であり、上記スチレン-ブタジエンランダム共重合体の場合と同様である。

第 3 表より、本発明の実施例である特定の多官能化合物で
20 カップリングされたスチレン-ブタジエンランダム共重合体の試料 A は、比較例である試料 B ~ E と比べ、加工性、ウェットスキッド性能とのバランスから引張強度、高温反発弾性、発熱性において極めて優れていることが明らかである。また本発明の実施例であるポリブタジエンの例である試料 F は比
25 較例である試料 G ~ H と比べ、同様に極めて優れた性能であ

る。

5 以上の実施例及び比較例の結果より、本発明に係るジエン系重合体は、従来の方法で得られた重合体に比べ、加工性などのバランスを含めて極めて優れた性能を有し、本発明に係るジエン系重合体を用いた加硫ゴムは殊にタイヤトレッドを中心とするタイヤ用途に好適であり工業的意義は大きい。

第2表

	実施例 1	比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3	比較例 1-4	実施例 2	比較例 2-1	比較例 2-2
7-tert-ブチル組成 Bd/St重量比	82/18	82/18	82/18	82/18	82/18	100/0	100/0	100/0
ML-I (ML 1+4) 100°C	85	85	85	85	85	90	90	90
多官能化合物	テトラグリジン -1,3-ビスアミノ メチルヘキシン	4塩化イ素	アジピン酸 ジエチル	エポキシ化* (1) 液体ポリブタ ジエン	使用しない	テトラグリジン メチルヘキシンアミン	4塩化イ素	アジピン酸 ジエチル
多官能化合物 7-ド量(phm)	0.065	0.030	0.038	0.171	—	0.070	0.033	0.039
同上 (当量/触媒)	0.95	0.95	0.95	0.95	—	1.0	1.0	1.0
ML-C (ML 1+4) 100°C	150	145	129	152	—	150	142	125
OEML (ML 1+4) 100°C	65	63	55	67	38	67	63	55
結合スレン(wt%)	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5			
Mw (×10 ⁴)	72	70	65	68	46	78	75	68
Mw/Mn	2.3	2.3	2.3	2.7	2.1	2.4	2.4	2.6
評価試料	A	B	C	D	E	F	G	H

*(1) エポキシ化液体ポリブタジエン

平均分子量1800、オキシラン酸含有量8.5wt%、平均オキシラン酸無付加率7.5モル/モル

第3表

試料	A	B	°C	D	E	F	G	H	SBR17
配合物ムーニー粘度 ML ₁₊₄ 100°C	92	86	83	89	67	97	91	89	52
ロール加工性	優	優	優	優	良	良	良	良	良
引張強度 kgf/cm ²	233	228	225	225	210	195	185	190	230
リュブケ反発弾性 (室温)%	42	41	42	41	41	45	44	44	32
リュブケ反発弾性 (70°C)%	58	56	56	57	54	60	57	56	51
グッドリッチ発熱 (50°C) ΔT°C	32	35	35	34	38	31	36	36	41
ウェットスキッド 抵抗指数	88	87	87	86	86	73	73	73	100

実施例 3 および比較例 3

〔試料 3 - A の調製〕

攪拌器およびジャケット付きの 10 ℓ の反応器を 2 基直列に連結し、1 基目の反応器底部より定量ポンプを使用して、

5 ブタジエンを 21 g/min、スチレンを 9 g/min、シクロヘキサンを 120 g/min、極性化合物としてテトラメチルエチレンジアミンを 0.027 g/min、触媒として n-ブチルリチウムを 0.0105 g/min、それぞれ、連続的に供給し、重合器内温を 105~110 °C で保持した。重合器頭部より重合体溶液を

10 連続的に抜き出し、2 基目の反応器に供給した。2 基目の反応器には、活性重合体 1 モルあたり 0.9 当量に相当するテトラグリシジルメタキシレンジアミンを、0.0148 g/min 供給し、カップリング反応をさせた。重合反応が安定した後の 1 基目を出たカップリング前の重合体のムーニー粘度 (ML_{1+4} ,

15 I, 100 °C) は 90、カップリング後のムーニー粘度 (ML_{1+4} , C, 100 °C) は 160 であった。カップリング後の重合体溶液に、重合体 100 重量部あたり 37.5 重量部のアロマチックオイルと 1 重量部の BHT を添加した後、溶媒を除去した。得られた油展重合体 (試料 3 - A) のムーニー粘度 (ML_{1+4} ,

20 OE, 100 °C) は 62、スチレン含有量は 30 重量%、ブタジエン部分のミクロ構造は、シス-1,4 結合 29%、トランス-1,4 結合 41%、ビニル結合 30% であった。また、DSC によるガラス転移温度は -42 °C、GPC によって測定された分子量分布 (M_w/M_n) は 2.3 であった。また、

25 GPC の曲線は分子量分布が 1 山であることを示していた。

オゾン分解物のGPCより求めた単離スチレンは全スチレンに対して72重量%であり、長鎖ブロックスチレンは0.5重量%であった。

5 なお、DSCによるガラス転移温度の測定は昇温測定10℃/minで測定した。

〔試料3-Bの調製〕

10 攪拌器およびジャケット付きの30ℓの反応器に、ブタジエンを2520g、スチレンを1080g、シクロヘキサンを14400g、テトラヒドロフランを50g仕込み、温度を40℃に保った後触媒としてn-ブチルリチウムを1.44g加え、重合を開始させた。重合終了後、カップリング剤として活性重合体あたり0.7当量にあたる1.43gのテトラグリシジル-1,3-ビスアミノシクロヘキサンを添加しカップリング反応をさせた。カップリング前の重合体のムーニー粘度(M_{L1+4}, I, 100℃)は85、カップリング後のムーニー粘度(M_{L1+4}, C, 100℃)は117、アロマチックオイル37.5phr添加した油展重合体のムーニー粘度(M_{L1+4}, OE, 100℃)は53であった。得られた重合体(試料3-B)のスチレン含有量は30重量%、ブタジエン部分のミクロ構造のシス-1,4結合29%、トランス-1,4結合40%、ビニル結合31%、ガラス転移温度-42℃、M_w/M_nは1.6であった。

更に、第4表に示す試料(3-C)～(3-J)は、試料3-Aまたは試料3-Bを得たのと同様な重合方法によって得られた重合体であり、各々の特性値を第4表に示した。

25 第4表に示す試料の中で試料(3-A),(3-B),(3-F),

(3-H), (3-J) は、本発明の範囲の重合体、試料 (3-C) ~ (3-E)、試料 (3-G) は比較のための重合体、試料 L, M は市販の重合体である。

5 なお、試料 (3-C), (3-D) は本発明の範囲外のカップリング方法によって得られた重合体であり、試料 (3-E) はカップリング反応によらない重合体であり、試料 (3-G) はTGAMH をフィードリチウムに対し0.07当量供給したものであり、試料 (3-J) はTGAMH をフィードリチウムに対し0.4 当量供給したものである。

10 次に、第5表に示した配合処分で、パンバリーミキサーで混練した後、加硫プレスで 160℃×20分加硫して試験片を得、配合物の加工性の判定および加硫物物性を測定し、第6表に示される結合を得た。なお、実施例および比較例における各種測定は、以下の方法により行った。また、特に記載のない
15 ものは実施例1と同様に行なった。

表 4

	実 施 例		比 較 例			実 施 例		比 較 例		
	3-1	3-2	3-1	3-2	3-3	3-3	3-4	3-5	3-5	3-6
	試料3-A	試料3-B	試料3-C	試料3-D	試料3-E	試料3-F	試料3-G	試料3-H	試料3-J	試料M
カップリング後 ムーニー粘度 (ML_{1+4}, C)	160	117	150	168	—	110	107	90	140	—
カップリング前 ムーニー粘度 (ML_{1+4}, I)	90	85	90	85	120	40	90	60	104	—
$ML_{1+4}, C/ML_{1+4}, I$	1.78	1.38	1.67	1.82	—	2.75	1.18	1.50	1.35	—
多官能化合物	TCNDA	TGANH	SiCl ₄	EPB	—	TCNDA	TGANH	TCNDA	TGANH	—
スチレン含有量 (重量%)	30	30	30	30	30	31	30	30	40	23.5
ブタジエン部分の ビニル結含量(%)	30	31	30	31	30	30	29	30	18	16
M_w/M_n	2.3	1.6	2.4	2.8	2.1	2.5	2.0	2.4	2.6	3.2
油展ムーニー粘度 (オイル37.5phr)	62	53	61	69	50	47	49	40	55	47

TCNDA : テトラグリシジルメタキシレンジアミン

TGANH : テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン

SiCl₄ : 四塩化ケイ素

EPB : エポキシ化液状ポリブタジエン

試験方法

- ロール加工性：試験用 6 インチロールを使用し、ロールへの巻きつき性、操作のしやすさで測定。ロール温度 60℃、回転比 1 : 1.2、A が最良で、D が最悪。バギングする場合
- 5 および粘着が激しく操作が困難な場合を D とした。

JIS 反発弾性：JIS-K-6301 に準じ、試料を 60℃ に加熱した測定。

耐摩耗性：ピコ摩耗試験機を用いて測定。標準組成物を 100 とした指数を表示。

- 10 - 10℃ 硬さ：JIS-A 硬度計を用い測定。

第 5 表

油展ポリマー	137.5 部
アロマチック油	12.5 部
カーボンブラック N 220 *1	85 部
亜鉛華	5 部
ステアリン酸	2 部
老化防止剤 810 N A	1 部
ワックス	2 部
加硫促進剤 C Z	1.2 部
硫 黄	2.4 部
合 計	248.6 部

* 1 カーボンブラック N 220 :

ヨウ素吸着量 = 121 mg / g

ジブチルフタレート吸油量 = 114 ml / 100g

第 6 表

試料名	実施例 3-1	実施例 3-2	比較例 3-1	比較例 3-2	比較例 3-3	実施例 3-3	比較例 3-4	実施例 3-4	実施例 3-5	比較例 3-5	比較例 3-6
配合物 ニ合度 (ML, 4, 100°C)	83	80	78	83	80	74	89	75	85	77	73
ロール加工性	A	A	D	C	C	A	D	A	B	C	B
引張強度 (kgf/cm ²)	220	223	221	225	213	210	225	213	225	230	225
J I S 反撓弾性 (60°C, %)	43	44	42	41	41	42	42	42	44	41	43
ウェットスキッド抵抗 (指数)*1	108	108	108	106	108	108	106	107	107	108	100
グッドリッチ発熱 (ΔT, °C)	44	43	46	44	43	46	45	47	45	47	47
耐摩耗性 (指数)*2	85	86	79	84	78	75	80	80	86	85	100

* 1, * 2 ウェットスキッド抵抗、耐摩耗性は比較例 3-6 の測定値を 100 とした指数で表示。

数字が大ほど良好。

第6表の結果より、加工性が良好で、すぐれた加硫物物性を有する組成物とするためには、本発明で示すカップリング反応の限定およびポリマー構造の限定が必要であることが明らかであり、これを満足しない試料を用いた場合には、性能上の欠点が見られる。

5

実施例4および比較例4

第7表に示される本発明の範囲内の試料N～Sおよび比較のため試料V、第4表に示した試料L及びMを使用し、第8表に示す配合の加硫物を同様に調製し、加工性の判定および加硫物物性を測定し、第9表に示した結果を得た。この結果から、本発明で限定される範囲の試料を使用することにより、同一ウェットスキッド抵抗の従来の試料に比べて、加工性および加硫物物性のバランスが良好で、タイヤトレッドに好適な組成物が得られることが明らかである。

10

15

第 7 表

	実 施 例						市販ポリマー				
	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	試料U	試料V	試料X	試料Y	
	試料N	試料O	試料P	試料Q	試料R	試料S					
カッブリン ₂ 粘度 _後 (ML_{1+4} , C)	130	132	128	135	125	130	-	-	-	-	
カッブリン ₂ 粘度 _前 (ML_{1+4} , I)	80	77	85	76	88	79	52	-	65	45	
ML_{1+4} , C/ ML_{1+4} , I	1.63	1.71	1.51	1.78	1.42	1.65	-	-	-	-	
多官能化合物	TGMDA	TGMDA	TGMDA	TGMDA	TGMDA	TGMDA	-	-	-	-	
スチレン含有量 (重量%)	25	17	40	20	52	3	23.5	0	-	0	
ブタジエン部分の ビニル結含量(%)	20	10	13	38	15	30	16	13	-	-	
M_w/M_n	2.5	2.3	2.6	2.1	2.5	2.4	3.2	2.5	-	2.8	
油展ムーニー粘度 (オイル37.5phr)	54	57	50	51	48	56	-	40	-	-	
備 考							乳化重合 非油展 SBR ^{*1}	低シス 油展 BR ^{*2}	天然ゴム RSS 3号	高シス BR ^{*3}	

* 1 SBR 1502 (日本合成ゴム)

* 2 ジエン 531(旭 化 成)

* 3 JSR BR 01 (日本合成ゴム)

第 8 表

油展ポリマー	137.5 部
アロマチックオイル	2.5 部
カーボンブラック N 339 *2	75 部
亜鉛華	3 部
ステアリン酸	2 部
老化防止剤 810 N A	1 部
加硫促進剤 N S	1.4 部
硫 黄	2 部
合 計	224.4 部

* 2 カーボンブラック N 339 :

ヨウ素吸着量 = 90 mg / g

ジブチルフタレート吸油量 = 120 ml / 100g

第 9 表

試料名	実施例 4-1	実施例 4-2	実施例 4-3	実施例 4-4	実施例 4-5	実施例 4-6	比較例 4-1	比較例 4-2	比較例 4-3
配	試料N	試料O	試料P	試料Q	試料R	試料S	試料L	試料M	試料M/V
合物	82	84	75	78	77	88	57	57	60
ニ - 粘 度	A	A	B	A	C	C	B	A	A
ロ - ル 加 工 性	235	226	242	220	240	197	245	240	215
引 張 強 度 (kgf/cm ²)	59	61	50	56	46	63	49	51	58
J I S 反 弾 性 (60°C, %)	101	90	108	105	110	83	108	100	90
ウェットスキッド抵抗 (指数)*1	35	34	37	35	40	35	39	38	37
グッドリッチ発熱 (ΔT, °C)	95	140	83	83	69	150	80	100	135
耐 摩 耗 性 (指数)*2	75	70	85	75	94	68	84	78	72
-10°C, 硬さ (JIS-A)									M/V = 70/30
備 考									

*1, *2 ウェットスキッド抵抗、耐摩耗性は比較例4-2の測定値を100とした指数で表示。
数字が大ほど良。

実施例 5 及び比較例 5

第 10 表に示す如くのゴム状重合体のブレンド物を使用した組成物を実施例 3 と同様な方法で得、加工性、加硫物物性を測定し、第 10 表に示す結果を得た。なお、試料 3 - A, 5 L 及び M は第 4 表、試料 N, O, U, X 及び Y は第 7 表参照。

第 10 表に示す如く、本発明で限定する重合体を所定の範囲内で使用することにより、加工性および加硫物物性のバランスの良好な組成物が得られる。

実施例 6 および比較例 6

第 1 1 表に示すカーボンブラックおよびオイルを多量に含む配合の組成物を得、加工性および加硫物物性を評価し、第 1 2 表に示す結果を得た。

- 5 第 1 2 表の結果より、明らかなように、本発明で限定する重合体を使用することにより、加工性および加硫物物性が良好なゴム組成物を得ることができる。

第 1 1 表

油展ポリマー	137.5 部
アロマチックオイル	42.5 部
カーボンブラック N110 *3	100 部
亜鉛華	5 部
ステアリン酸	3 部
老化防止剤 810 N A	2 部
加硫促進剤 C Z	1.8 部
硫 黄	2.5 部
合 計	294.3 部

* 3 カーボンブラック N110 :

ヨウ素吸着量 = 145 mg / g

ジブチルフタレート吸油量 = 113 ml / 100g

第 1 2 表

	実施例 6-1	実施例 6-2	比較例 6-1	比較例 6-2
試料名	試料 3-A	試料 3-B	試料 L	試料 M
配合物ムーニー粘度 (ML ₁₊₄ , 100℃)	55	52	42	42
引張強度 (kgf/cm ²)	186	183	192	195
JIS反発弾性 (60℃, %)	41	40	37	38
ウェットスキッド抵抗 (指数)* ¹	108	108	107	100
グッドリッチ発熱 (ΔT, °C)	42	41	48	45
耐摩耗性 (指数)* ²	82	82	85	100
-10℃, 硬さ (JIS-A)	83	83	88	84
ロール加工性	A	A	D	B

* 1, * 2 ウェットスキッド抵抗、耐摩耗性は比較例 6-2 の測定値を 100とした指数で表示。

数字が大ほど良。

実施例 7

実施例 2 と同様にしてポリブタジエンを製造した。ただし、
触媒として *n*-ブチルリチウムを単量体 100g 当り 0.20 g の割
合で、1, 2-ブタジエンを触媒 1 モル当り 0.18 モルを用い、
5 連続重合を行わせた。単量体は 15 重量%の *n*-ヘキサン溶
液とし、1 基目において内温が 100 °C になるようにジャケッ
トでコントロールした。

更に重合体溶液を 2 基目に連続的に導入し、2 基目におい
てテトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキ
10 サン 0.229 phm (フィード触媒に対し 0.8 当量) を連続的に添
加し、内温を 100 °C になるようにコントロールしてカップリ
ング反応を行わせた。2 基目の出口から出た重合体溶液に、
酸化防止剤として 2, 4-ジターシャリーブチル-*p*-クレ
ゾールを添加して、溶媒を加熱留去させ、重合体を得た。こ
れを評価試料 I とする。

15 得られた重合体のムーニー粘度 (ML-C) は $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$ 35
であり、25 °C、5 重量% スチレン溶液粘度 (SV) は 30
cps であった。また GPC による重量平均分子量 M_w は 13
万であり、分子量分布 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ は 2.1 で GPC の曲線は分
20 子量分布が 1 山であることを示していた。

次にこのゴムを強靱化剤として使用し、以下に示す塊状重
合法により HIPS を製造した。

5 重量部の上記評価試料 I をスチレン 95 重量部とエチル
ベンゼン 8 重量部に溶解し、更にスチレンに対して 0.05 重量
25 部のベンゾイルパーオキサイドと 0.10 重量部の α -メチルス

チレン 2 量体を添加し、80℃で4時間、110℃で4時間、150℃で4時間、攪拌下に重合を行った。更に230℃前後で30分間加熱処理を行い、その後未反応スチレン及びエチルベンゼンの真空除去を行い、ポリスチレン樹脂を得た。これを粉砕後、押出機でペレット状とし、射出成形して物性を測定した。その結果を第14表に示す。

比較例 7

評価用の試料の製造は、第13表に示す方法で実施した点を除き、実施例7と同様な方法によった。得られたゴムを評価試料7-J~7-Lとする。

評価試料7-J~7-Lを用いて、実施例7と同様な方法でハイインパクトポリスチレンを製造し、各物性を測定した。各物性は第14表に示した。

第14表より本発明の実施例である試料Iを用いたハイインパクトポリスチレンは、本発明外の多官能化合物を用いて製造したポリブタジエン試料7-J~7-Lを用いたハイインパクトポリスチレンに比べ、アイゾット衝撃強度、曲げ弾性率、光沢のバランスが優れ、とりわけ耐衝撃性に優れていることがわかる。また、本発明の実施例である試料Iを用いたハイインパクトポリスチレンを射出成形時の金型を腐蝕することが全くなかった。

第13表

	実施例7	比較例7-1	比較例7-2	比較例7-3
フィード触媒(phm)	0.20	0.20	0.17	0.14
多官能化合物	テトラグリシジル -1, 3-ビスアミノ メチルシクロヘキサン	4塩化 ケイ素	アジピン酸 ジエチル	エポキシ化 大豆油(1)
多官能化合物 フィード量(phm)	0.229	0.106	0.134	0.729
同上 (当量/触媒)	0.8	0.8	1.0	1.0
ムーニー粘度 (ML (1+4, 100℃))	35	32	30	25
溶液粘度(cps)	30	30	35	34
\overline{M}_w ($\times 10^4$)	13	13	14	15
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	2.1	2.2	2.2	2.5
評価試料	I	7-J	7-K	7-L

(1) ADK CIZER 0-130S: 平均3官能性として計算した。

第 14 表

試 料	I	7-J	7-K	7-L
ゴム粒子径 (μ) ^{*1)}	0.92	0.87	1.25	0.81
アイゾット衝撃強度 ^{*2)}	8.3	6.7	8.5	5.5
曲げ弾性率 ^{*3)}	23000	22600	21600	22800
光 沢 ^{*4)}	95	98	75	101

* 1) 電子顕微鏡で測定 ; 単位ミクロン

* 2) JIS K-7110 (ノッチ付き) による ; 単位はKg・cm/cm

* 3) ASTM D-790による ; 単位はKg/cm²

* 4) JIS Z-8741 (入射角 60°) による。

実施例 8

攪拌機及びジャケットを備えたステンレス鋼製反応器に、窒素ガス雰囲気下において、スチレン 40 重量部を含むシクロヘキサン溶液に sec-ブチルリチウム 0.35 重量部を添加し、

5 70℃で1時間重合した後、1, 3-ブタジエン 60 重量部を含むシクロヘキサンを加えて70℃で2時間重合した。単量体は 25 重量%の濃度でフィードした。その後、多官能化合物としてテトラグリシジルアミノジフェニルメタンをフィード触媒に対し 1 当量 (1/4 モル) フィードし 70℃で

10 20 分間反応させた。酸化防止剤としてポリマー 100 部当たり、2, 4-ジターシャリーブチル-p-クレゾール (BHT) 0.7 部及びトリスノニルフェニルフォスファイト (TNP) 0.5 部を加え、溶媒を加熱除去し、熱可塑性弾性体であるスチレン含有量 40 重量%の (A-B)_nX 構造のブロック共重合体を得た。これを評価試料 8-M とする。

15

次に評価試料 8-M を用いて物性評価を行った。評価結果を第 15 表に示す。

比較例 8-1

多官能化合物として 4 塩化ケイ素を用いた点を除き実施例 8 と同様にしてカップリングした重合体を製造した。得られた重合体を評価試料 8-N とする。これを実施例 8 と同様に評価し、結果を第 15 表に示す。

20

比較例 8-2

多官能化合物としてアジピン酸ジエチルを用いた点を除き実施例 8 と同様にしてカップリングした重合体を製造した。

25

得られた重合体を評価試料 8-O とする。これを実施例 8 と同様に評価し、結果を第 15 表に示す。

第 15 表より明らかなように、本発明の実施例である試料 8-M は、本発明以外の多官能化合物によるカップリング反応を用いて製造した試料 8-N, 8-O に比べ特に引張強度において優れていることがわかる。

第 15 表

	実施例 8 試料 8-M	比較例 8-1 試料 8-N	比較例 8-2 試料 8-O
硬さ (Hs(JIS))	90	89	87
300 %Mo (kg f /cmf)	50	47	40
引張強度 (kg f /cmf)	280	240	205
伸び (%)	800	750	730

試験片：圧縮成形シート 2 mm (厚さ)

測定方法：JIS K 6301に従う。

実施例 9

攪拌機及びジャケットを備えたステンレス鋼製反応器に、窒素ガス雰囲気下において、スチレン 75 重量部を含むシクロヘキサン溶液に *n*-ブチルリチウム 0.30 重量部を添加し、

5 70℃で1時間重合した後、1, 3-ブタジエン 25 重量部を含むシクロヘキサンを加えて70℃で2時間重合した。単量体は25重量%の濃度でフィードした。その後、多官能化合物としてテトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンをフィード触媒に対し1当量(1/4モル)フ

10 ィードし70℃で20分間反応させた。酸化防止剤としてポリマー-100部当り、2, 4-ジターシャリーブチル-p-クレゾール(BHT) 0.7部及びトリスノニルフェニルフォ

15 ャイト(TNP) 0.5部を加え、溶媒を加熱除去し、熱可塑性樹脂であるスチレン含有量75重量%の(A-B)_nX構造のブロック共重合体を得た。これを評価試料9-Pとする。

次に評価試料9-Pを用いて物性評価を行った。物性評価はインジェクション成形によって得た試験片を用いてアイゾット衝撃試験を行った。更に、シリンダー温度200℃で30

20 ■押出機によりリワーク性のテストを実施した。結果を第16表に示す。

比較例 9

多官能化合物として4塩化ケイ素を用いた点を除き実施例9と同様にしてカップリングした重合体を製造した。得られた重合体を評価試料9-Qとする。これを実施例9と同様に

25

評価し、結果を第 16 表に示す。

- 第 16 表より、本発明の実施例である試料 9 - P は、本発明以外の多官能化合物を用いて製造した試料 9 - Q に比べ、アイゾット衝撃強度が極めて優れ、更に押出機にて繰り返し
- 5 練られた場合の物性の保持率も極めて優れており、本発明のカップリング効率が優れ、しかも、カップリングしたポリマーの鎖の切断が起きにくいという特徴が発現している。また、本発明の実施例である試料 9 - P は射出成形時の金型を腐蝕することが全くなかった。

第16表

		実施例9 試料9-P	比較例9 試料9-Q
アイゾット衝撃値 (kg f · cm/cm)		2.1	1.2
リワーク試験 アイゾット衝撃値 保持率 (%)	リワーク回数 5回	96	89
	リワーク回数 10回	93	84
	リワーク回数 20回	90	78

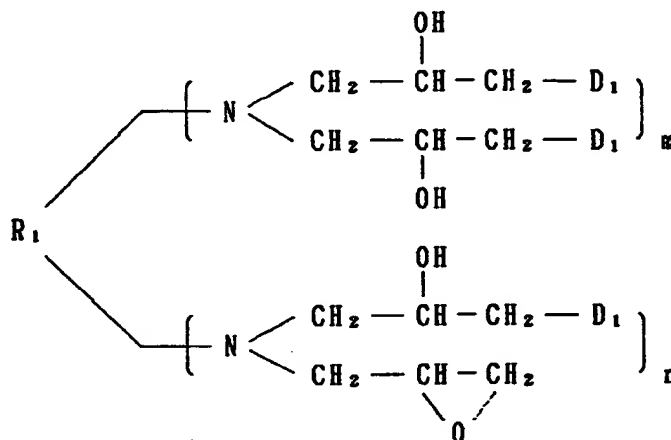
アイゾット衝撃値：JIS K7110(ノッチ付き)に従う。

〔発明の効果〕

本発明の特定の多官能化合物によってカップリングされたジエン系重合体は、上記のように、加工性並びに強度、弾性等の性能が画期的に改良され、また、加工時に有害な腐蝕性物質を発生させないなどの優れた効果を有する。従って、本発明のジエン系重合体は、タイヤトレッドを中心とするタイヤ用途、ハイインパクトポリスチレンの強靱化剤用途、熱可塑性弾性体用途、透明耐衝撃性樹脂を中心とする熱可塑性樹脂用途など、従来のジエン系重合体が用いられる種々の用途において、その優れた特徴により極めて好適に使用されるものであり、その工業的意義は大きい。

請求の範囲

1. 次の一般式であらわされ、GPCによって測定される重量平均分子量が10,000~1,000,000であるジエン系重合体。



式中、 D_1 はジエン系重合体を示し、 R_1 は炭素数 1 ~ 20 の活性水素を持たない有機基、又はケイ素化合物を示し、 m は 0 又は 1 ~ 6 の整数であり、 n は 0 又は 1 ~ 6 の整数であるが、 $n = 0$ の場合に m は 1 以上であり、 $m = 0$ の場合に n は 2 以上である。

2. リチウム-炭素結合を有するジエン系重合体を、ジグリシジルアミノ基を含有する多官能化合物によりカップリングしてなる、GPCによって測定される重量平均分子量が10,000~1,000,000であり、カップリング前後の分子量の比が1.2以上である請求の範囲第1項記載のジエン系重合体。

3. ジェン系重合体が、共役ジェン重合体またはビニル芳香族化合物と共役ジェンとのランダム共重合体である請求の範囲1項記載のジェン系重合体。

4. ジエン系重合体が、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのブロック共重合体である請求の範囲第1項記載のジエン系重合体。

5. ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのブロック共重合体が熱可塑性弾性体である請求の範囲第4項記載のジエン系重合体。

6. ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのブロック共重合体が熱可塑性樹脂である請求の範囲第4項記載のジエン系重合体。

10 7. リチウム-炭素結合を有するジエン系重合体を、ジグリシジルアミノ基を含有する多官能化合物によりカップリングすることからなる、GPCによって測定される重量平均分子量が10,000~1,000,000でありカップリング前後の分子量の比が1.2以上である請求の範囲第1項記載のジエン系重合体の製造方法。

8. 請求の範囲1に示されるジエン系重合体10~99重量%と、請求の範囲1に示される一般式のD₁に相当するジエン系重合体90~1重量%とから成るジエン系重合体組成物。

20 9. ジエン系重合体がゴム状ジエン系重合体である請求の範囲第1項記載のジエン系重合体を、原料ゴム中に10重量%以上含有し、更にカーボンブラック及び加硫剤を含む、加硫用のゴム組成物。

10. ジエン系重合体がゴム状ポリブタジエン又はゴム状スチレン-ブタジエンランダム共重合体であり、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ が
25 1.4~3.0であり、そして重量平均分子量が50,000~1,000,000

- である請求の範囲第1項記載のジエン系重合体を、原料ゴム中に40重量%以上含み、補強性カーボンブラックとして、ヨウ素吸着量が80 mg/g以上でDBP吸油量が100 ml/100g以上であるファーネスカーボンブラックを原料ゴム100
- 5 重量部あたり60~150重量部含み、更にゴム用伸展油及び加硫剤を含む、タイヤトレッドに好適なゴム組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP87/00159

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl ⁴ C08C19/44, C08F8/30, C08F8/42 C08F297/02, C08L9/00, C08L53/02		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C08C19/44, C08F8/30, C08F8/42 C08F297/02, C08L9/00, C08L53/02 C07D303/36	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁶		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ⁵	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	JP, A, 54-10396 (Phillips Petroleum Company) 25 January 1979 (25. 01. 79) Page 1, lower part, left column, line 6 to page 1, lower part, right column, line 16, page 4, lower part, left column, lines 7 to 12 & ES, A, 470980 & DE, A, 2827284 & US, A, 4148771 & CA, A, 1108794 & BE, A, 868401 & FR, A, 2395283	1-7
A	JP, A, 53-124226 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) 30 October 1978 (30. 10. 78) Page 1, lower part, left column, line 5 to page 2, upper part, right column, line 20 & DE, A, 2815182 & GB, A, 1578303 & CH, A, 639965	1-7
A	JP, A, 59-175482 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.)	1-7
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁵ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²		Date of Mailing of this International Search Report ²
May 8, 1987 (08. 05. 87)		May 25, 1987 (25. 05. 87)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ²⁰
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A	4 October 1984 (04. 10. 84) Page 1, lower part, right column, line 15 to page 2, upper part, left column, line 11 (Family: none) JP, B, 45-11312 (The Dow Chemical Company) 23 April 1970 (23. 04. 70) Column of Claim (Family: none)	1-7
---	--	-----

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹⁹

This International search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers..... because they relate to subject matter ¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers..... because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out ¹², specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号 PCT, JP 87/ 00159

I. 発明の属する分野の分類			
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁴ C08C19/44, C08F8/30, C08F8/42 C08F297/02; C08L9/00, C08L53/02			
II. 国際調査を行った分野			
調査を行った最小限資料			
分類体系	分類記号		
IPC	C08C19/44, C08F8/30, C08F8/42 C08F297/02, C08L9/00, C08L53/02 C07D303/36		
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの			
III. 関連する技術に関する文献			
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号	
A	JP, A, 54-10396 (フィリップス・ペトロリウム・コンパニー) 25. 1月. 1979 (25. 01. 79) 第1頁下段左欄第6行-同頁同段右欄第16行, 第4頁下段左欄第7-12行 & ES, A, 470980 & DE, A, 2827284 & US, A, 4148771 & CA, A, 1108794 & BE, A, 868401 & FR, A, 2395283	1-7	
A	JP, A, 53-124226 (三菱瓦斯化学株式会社) 30. 10月. 1978 (30. 10. 78) 第1頁下段左欄第5行-第2頁上段右欄第20行 & DE, A, 2815182 & GB, A, 1578303 & CH, A, 639965	1-7	
A	JP, A, 59-175482 (三菱油化株式会社) 4. 10月. 1984 (04. 10. 84)	1-7	
<div> <div> <p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> </div> <div> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p> </div> </div>			
IV. 認 証			
国際調査を完了した日 08. 05. 87		国際調査報告の発送日 25.05.87	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)		権限のある職員 特許庁審査官 高 梨 操 ㊞	

第2ページから続く情報

A	<p>(Ⅱ欄の続き)</p> <p>第1頁下段右欄第15行-第2頁上段左欄第11行 (ファミリーなし)</p> <p>JP, B, 45-11312 (ザ・ダウ・ケミカル・コンパ ニー) 23. 4月. 1970 (23. 04. 70) 特許請求の範囲の欄 (ファミリーなし)</p>	1-7
<p>V. <input type="checkbox"/> 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見</p>		
<p>次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4a)第2文の規定に従って起草されていない。</p>		
<p>VI. <input type="checkbox"/> 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見</p>		
<p>次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____</p> <p>4. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。</p> <p>追加手数料異議の申立てに関する注意</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。</p>		